

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 422 474 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90118762.5

51 Int. Cl.⁵: **C09B 67/20, C09K 11/06,
C08J 3/22**

22 Anmeldetag: 29.09.90

30 Priorität: 11.10.89 DE 3933903

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.91 Patentblatt 91/16

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechsenackerhang 31
W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Ostertag, Werner, Dr.**
Oberer Bergelweg 2
W-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Seybold, Guenther, Dr.**
Friedrich-Ebert-Strasse 14
W-6708 Neuhofen(DE)

54 **Fluoreszenzpigmente.**

57 Fluoreszenzpigmente, deren mittlere Teilchengröße 8 bis 16 μm beträgt und die unpolare Polymermatrices auf Basis von Polymethylmethacrylat, Polystyrol, mit Polybutadien modifiziertem Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid oder Polyamid aufweisen und einen oder mehrere unpolare Fluoreszenzfarbstoffe aus der Cumarin- oder Perylenreihe enthalten.

EP 0 422 474 A2

FLUORESZENZPIGMENTE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Fluoreszenzpigmente, deren mittlere Teilchengröße 8 bis 16 μm beträgt und die unpolare Polymermatrices, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, mit Polybutadien modifiziertem Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid und Polyamid, aufweisen und einen oder mehrere unpolare Fluoreszenzfarbstoffe aus der Cumarin- oder Perylenreihe enthalten.

Aus der US-A-2 498 592 sowie der US-A-3 915 884 sind Fluoreszenzpigmente bekannt, die Farbstoffe aus der Naphthalimidreihe aufweisen und deren Polymermatrices Polykondensate auf Basis von Harnstoff und Formaldehyd oder von Polyamid darstellen.

Weiterhin beschreibt die US-A-2 938 873 Fluoreszenzpigmente, deren Farbstoffe aus der Naphthalimid- oder Cumarinreihe stammen und die als Polymermatrix Harze auf Basis von p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd enthalten.

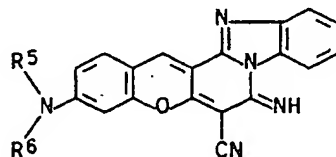
Es hat sich jedoch gezeigt, daß solche Fluoreszenzpigmente über ungenügende anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere über eine nicht ausreichende Lichtechtheit verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, neue Fluoreszenzpigmente bereitzustellen, die die genannten Nachteile nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Fluoreszenzpigmente gefunden.

Die neuen Fluoreszenzpigmente enthalten einen oder mehrere unpolare Fluoreszenzfarbstoffe aus der Cumarin- oder Perylenreihe.

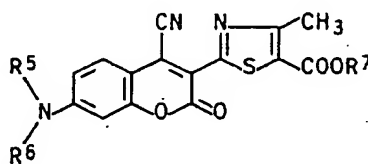
Geeignete unpolare Cumarinfarbstoffe sind beispielsweise solche, wie sie in der US-A-3 880 869 beschrieben sind. Hervorzuheben sind dabei Cumarinfarbstoffe der Formel III



(III),

in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Ethyl, bedeuten.

Weiterhin hervorzuheben sind Fluoreszenzpigmente, die Cumarinfarbstoffe der Formel IV



(IV)

enthalten, worin

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Ethyl, und

R^7 C_1 - C_{11} -Alkyl bedeuten.

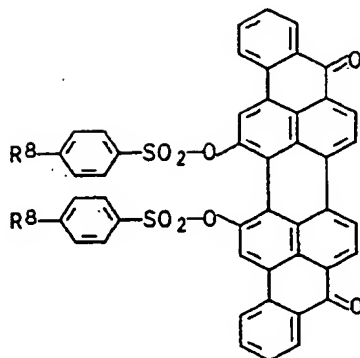
Geeignete unpolare Perylenfarbstoffe sind beispielsweise solche, wie sie in der US-A-4 618 694, DE-A-2 451 782, US-A-4 379 934, US-A-4 446 324 oder EP-A-227 980 beschrieben sind.

Weiterhin geeignete unpolare Perylenfarbstoffe sind beispielsweise solche, wie sie in der EP-A-73 007 beschrieben sind.

Bevorzugt sind Fluoreszenzpigmente, die Farbstoffe der Perylenreihe enthalten.

Hervorzuheben sind Fluoreszenzpigmente, die Perylenfarbstoffe der Formel V

5



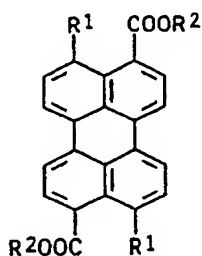
(V)

10

15 enthalten, worin R^8 C_1 - C_{13} -Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Fluoreszenzpigmente, die Perylenfarbstoffe der Formel I

20



(I)

25

enthalten, worin

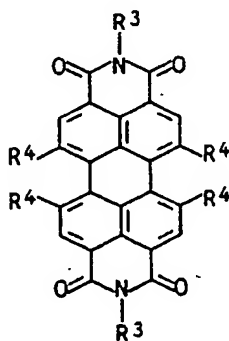
R^1 Wasserstoff oder Cyano und

30

R^2 C_1 - C_{11} -Alkyl bedeuten.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Fluoreszenzpigmente, die Perylenfarbstoffe der Formel II

35



(II)

40

45

enthalten, worin

R^3 C_5 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch C_1 - C_{13} -Alkyl oder C_1 - C_{13} -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, und

50

R^4 Wasserstoff, Chlor, Phenoxy oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenoxy bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind Fluoreszenzpigmente, die Farbstoffe der Formel II enthalten, worin R^3 durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl und R^4 Wasserstoff, Phenoxy oder Chlor bedeuten.

55

Ganz besonders hervorzuheben sind Fluoreszenzpigmente, die einen Farbstoff der Formel I enthalten, worin R^1 jeweils Cyano und R^2 jeweils Butyl bedeuten.

Weiterhin ganz besonders hervorzuheben sind Fluoreszenzpigmente, die einen Farbstoff der Formel II enthalten, worin R^3 2,6-Diisopropylphenyl und R^4 Phenoxy bedeuten.

Geeignete Reste R^2 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder sec-Butyl.

Reste R^2 , R^7 und R^8 sind weiterhin, wie auch Reste R^3 , z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl oder Undecyl.

Reste R^3 und R^8 sind weiterhin z.B. z.B. Dodecyl, Tridecyl oder Isotridecyl.

Reste R^3 sind weiterhin z.B. Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436.), 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Isopropoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 2- oder 4-(2-Ethylhexyloxy)butyl, 2-Methyl-6-isopropyl phenyl, 2-Methyl-6-sec-butylphenyl, 2-Methyl-6-tert-butylphenyl, 2-Ethyl-6-isopropylphenyl, 2-Ethyl-6-sec-butylphenyl, 2-Ethyl-6-tert-butylphenyl, 2-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Methyl-4-methoxyphenyl, 2,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diethyl-4-methylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Diisopropylphenyl, 2-n-Butylphenyl, 2-sec-Butylphenyl, 2-n-Pentylphenyl, 2-n-Hexylphenyl, 2-(2-Methylpentyl)phenyl, 2-n-Octylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 2,5-Diethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,4-Diethoxyphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl oder 2,3-Diethoxyphenyl.

Reste R^4 sind z.B. 2-, 3- oder 4-Fluorphenoxy, 2-, 3- oder 4-Chlorphenoxy, 2-, 3- oder 4-Bromphenoxy, 2-, 3- oder 4-tert-Butylphenoxy, 2-Isopropyl-4-methylphenoxy, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dichlorphenoxy, 2,4,5- oder 2,4,6-Trichlorphenoxy, 2-, 3- oder 4-Methylphenoxy, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- oder 3,5-Dimethylphenoxy, 2,5,6-Trimethylphenoxy, 2-Methyl-4-chlorphenoxy, 2-Methyl-5-chlorphenoxy, 2-Methyl-6-chlorphenoxy, 2-Ethylphenoxy, 2,6-Diethylphenoxy, 2,6-Diethyl-4-methylphenoxy, 2-Isopropylphenoxy, 3-Methyl-4-chlorphenyl, 4-Propylphenoxy, 4-Butylphenoxy, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Propoxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Isopropoxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Butoxyphenoxy oder 2,4-Dimethoxyphenoxy.

Die erfindungsgemäßen Fluoreszenzpigmente weisen unpolare Polymermatrices, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, mit Polybutadien modifiziertem Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid und Polyamid, auf.

Bevorzugt sind dabei solche Fluoreszenzpigmente, die Polymermatrices aus Polymethylmethacrylat oder Polystyrol aufweisen.

Die genannten Polymermatrices sind an sich bekannt und handelsüblich.

Der Gehalt an Fluoreszenzfarbstoff in den erfindungsgemäßen Fluoreszenzpigmenten liegt im allgemeinen bei 1 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Polymermatrix.

Die genannten Fluoreszenzfarbstoffe können dabei jeweils für sich oder auch als Mischungen untereinander in den neuen Fluoreszenzpigmenten enthalten sein. Ebenso können die erfindungsgemäßen Fluoreszenzpigmente nur eine der genannten Polymermatrices oder auch deren Mischungen untereinander aufweisen.

Die neuen Fluoreszenzpigmente werden zweckmäßig so hergestellt, daß man zunächst den Fluoreszenzfarbstoff in die Polymermatrix, die üblicherweise als Granulat vorliegt, auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzgießen, einarbeitet. Bei der Extrusion hat sich die Verwendung eines Doppelschneckenextruders als besonders günstig erwiesen. Die Einarbeitung findet im allgemeinen bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C, bei Verwendung von Polymethylmethacrylat als Polymermatrix, vorzugsweise bei 200 bis 240 °C statt.

Das bei der Einarbeitung entstehende gefärbte Kunststoffmaterial wird anschließend stranggranuliert, wobei Partikel entstehen, deren Größe in der Regel 2 bis 6 mm beträgt. Dieses Granulat wird dann weiter zerkleinert, wobei dieser Schritt vorteilhaft in einer an sich bekannten Stößmühle durchgeführt wird. Das Granulat weist nach dieser Vorzerkleinerung eine Partikelgröße auf, die üblicherweise 0,8 bis 1,2 mm beträgt.

Da die erfindungsgemäßen Fluoreszenzpigmente eine mittlere Teilchengröße aufweisen sollen, die 8 bis 16 µm, vorzugsweise 10 bis 12 µm beträgt, ist ein weiterer Zerkleinerungsschritt notwendig, der vorteilhaft in einer Strahlmühle vorgenommen wird. Als besonders vorteilhaft hierbei erweist sich die Verwendung einer Fließbettgegenstrahlmühle, beispielsweise eine Gegenstrahlmühle vom Typ GK-W 481 der Firma Alpine.

Die neuen Fluoreszenzpigmente eignen sich in vorteilhafter Weise zum Pigmentieren von Anstrichmit-

teilen auf wäßriger Basis, zum Pigmentieren von Folien und Gegenständen aus Polyolefinen, z.B. Polyethylen oder Polypropylen, oder zum Bedrucken von Fasermaterialien, z.B. von Geweben aus Polyester, Baumwolle oder Polyester-Baumwolle-Mischgewebe.

Die neuen Fluoreszenzpigmente weisen eine hohe Leuchtstärke auf und zeigen vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. eine hohe Lichtechtheit und geringe Migrationstendenz.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Dabei steht die Abkürzung PMMA für Polymethylmethacrylat.

10 Beispiel 1

10 g 3,9-Bis(isobutoxycarbonyl)-4,10-dicyanoperylen wurden in 1 kg PMMA-Granulat nach bekannter Technologie durch Extrusion in einem Doppelschneckenextruder bei 210 °C eingearbeitet und das entstehende Material stranggranuliert. Dieses Produkt, das eine Partikelgröße von 4 mm in der längsten

15 Dimension aufweist, wurde in einer Stiftmühle vorzerkleinert.

Das Granulat wies nach der Vorzerkleinerung eine mittlere Partikelgröße von 1 mm auf.

Das vorzerkleinerte Granulat wurde in eine Fließbettgegenstrahlmühle (Gegenstrahlmühle vom Typ GK-W 481 der Firma Alpine) mit horizontal angeordnetem Sichterrad gegeben. Die Betriebsbedingungen der mit gasförmigem Stickstoff betriebenen Anlage waren:

20 Sichterrad: 6700 U/min

Gasdruck an den Düsen: 4 bar

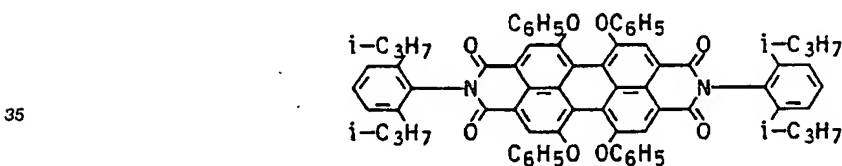
Spülluft Welle: 0,45 bar

Spülluft Motor: 0,5 bar

Das erhaltene Produkt zeigte einen leuchtend hellgelben Farbton. Cilas granulometrische Partikelgrößenbestimmung ergab eine mittlere Partikelgröße von 11,7 µm (Volumenverteilung).

Beispiel 2

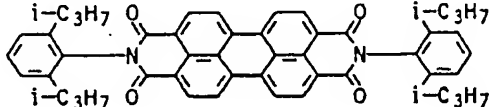
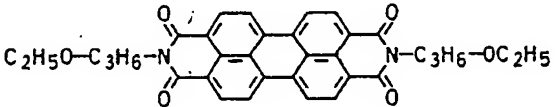
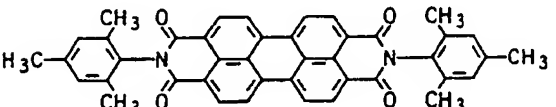
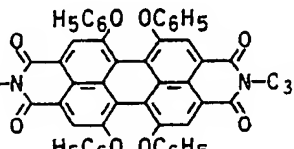
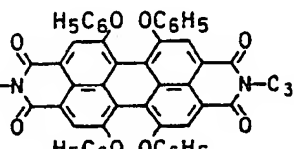
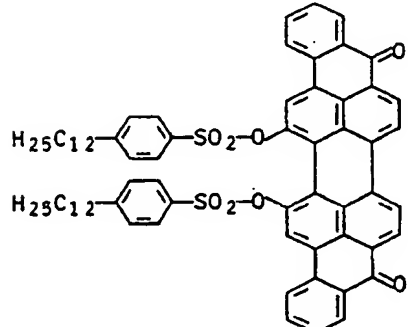
30 20 g des Fluoreszenzfarbstoffs der Formel



wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in PMMA bei 210 °C eingearbeitet und zu einem leuchtend roten Pigmentpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm gemahlen.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Fluoreszenzfarbstoffe werden analog Beispiel 1 zu Fluoreszenzpigmenten verarbeitet.

Bsp. Nr.	Farbstoff	Polymer- matrix	Konz. des Farbstoffs [Gew.%]	Farbe
5	3	PMMA	2	blau- stichig Rot
10				
15	4	Poly- styrol	2	blau- stichig Rot
20	5	PMMA	2	gelb- stichig Rot
25	6	Poly- styrol	2	gelb- stichig Rot
30	7	PMMA	2	Orangerot
35				
40	8	Poly- vinyl- chlorid	2	Orangerot
45	9	Poly- styrol	2	Orange
50				
55				

Bsp. Nr.	Farbstoff	Polymermatrix	Konz. des Farbstoffs [Gew. %]	Farbe
5 10		PMMA	2	Orange
10 15		PMMA	3	Orange
15 20		PMMA	2	Orange
25 30		PMMA	2	leuchtend Rot
30 35		Poly-styrol	2	leuchtend Rot
40 45 50		PMMA	3	tief Rot

Beispiel 16 (Anwendung)

40 g des nach Beispiel 2 hergestellten Fluoreszenzpigmentes wurden in eine Dispersion, die 760 ml Wasser, 30 g Polyacrylsäure, 30 g eines Emulgators auf Basis eines Formaldehydkondensationsproduktes und 180 g eines Bindemittels auf Basis von Polybutadien enthält, durch intensives Rühren eingearbeitet.

Die entstehende homogene Suspension wurde auf Polyester-Baumwolle-Mischgewebe aufgedruckt und 4 Minuten bei 115°C fixiert. Man erhielt auf diese Weise einen leuchtend roten Druck, der sich durch besonders gute Waschechtheiten und hervorragende Lichtechtheit (4-5 nach der Blauskala) auszeichnet.

5

Beispiel 17 (Anwendung)

5 g Fluoreszenzpigment, hergestellt nach Beispiel 2, wurden zusammen mit 95 g Polyethylengranulat intensiv gemischt, extrudiert und stranggranuliert.

10 Mit diesem Stranggranulat wurde auf einer Folienblasmaschine eine 50 µm dicke Polyethylenfolie hergestellt, die eine Fluoreszenz bei 613 nm aufweist.

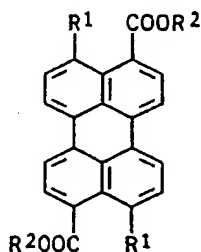
Die Folie ist geeignet zur Wachstumsförderung grüner Pflanzen. Sie zeichnet sich durch gute Lichtbeständigkeit und niedrige Farbstoffmigration aus.

15

Ansprüche

1. Fluoreszenzpigmente, deren mittlere Teilchengröße 8 bis 16 µm beträgt und die unpolare Polymermatrices, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, mit Polybutadien modifiziertem Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid und Polyamid, aufweisen und einen oder mehrere unpolare Fluoreszenzfarbstoffe aus der Cumarin- oder Perylenreihe enthalten.
2. Fluoreszenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Farbstoff der Perylenreihe enthalten.
3. Fluoreszenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Farbstoff der Formel I

25



30

(I)

35

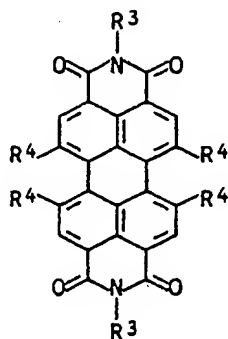
enthalten, worin

R¹ Wasserstoff oder Cyano und

R² C₁-C₁₁-Alkyl bedeuten.

40

4. Fluoreszenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Farbstoff der Formel II



45

(II)

50

55

enthalt n, worin

R³ C₅-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch C₁-C₁₃-Alkyl oder C₁-C₁₃-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, und

R⁴ Wasserstoff, Chlor, Phenoxy oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy

bedeuten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55